مطالعهٔ تجربی بر روی خواص مکانیکی لاستیک‌های بازیافت‌شده از راه فناوری مکانیکی*

سعید استادموحد[۱] سکینه کربلایی‌نژاد[۲] بهاره باباخانی[۳]

چکیده بازیافت پسماندهای لاستیکی به‌دلیل مشکلات زیست محیطی و همچنین افزایش قیمت لاستیک نو رو به فزونی دارد. از آنجا که لاستیک EPDM پایهٔ پلیمری بسیاری از قطعات لاستیکی اتومبیل (به‌جز تایرها) می‌باشد، ضرورت بازیافت و برگشت به چرخهٔ تولید ضایعات مربوطه ضروری به‌نظر می‌رسد. در این پژوهش فناوری مکانیکیِ بازیافت مبتنی بر دستگاه اکسترودرِ دوپیچه به‌همراه واولکانش ضایعات لاستیکی اتومبیل بر پایهٔ EPDM مورد استفاده قرار گرفت. سپس لاستیک‌های واولکانیده دریک سیستم نیمه‌کارآمد، پخته شد و ویژگی‌های پخت و خواص مکانیکی آن‌ها شامل سختی، استحکام کششی و ازدیاد طول تا پارگی مقایسه و نتایج بحث شد. نتایج به‌دست آمده نشان داد که واولکانش لاستیک ضایعاتی با راندمان بالایی انجام گرفته است. همچنین میان افزایش درصد واولکانش و کاهش چگالی اتصالات عرضی از یک‌سو و بهبود ویژگی‌های پخت و خواص مکانیکی آمیزه‌های ولکانش مجددشده از سوی دیگر رابطهٔ مستقیمی مشاهده گردید. شرایط بهینه برای واولکانش در اکسترودر دوپیچه برمبنای نتایج طراحی آزمایش سرعت پیچ اصلی ۱۸۰ دور در دقیقه در دمای ۲۲۰ درجه سانتیگراد تعیین شد. متغیر بودن ترکیب مواد اولیه به‌دلیل جمع‌آوری ضایعات از منابع مختلف جنبهٔ عملی و کاربردی پروژه را به چالش می‌کشد.

واژه‌های کلیدی بازیافت، لاستیک EPDM، اکسترودر دوپیچه

The Study on the Mechanical Properties of the De-Vulcanized Waste Rubber by a Mechanical Technique

S. Ostad Movahed S. Karbalaei Nezhad B. Babakhani

Abstract *Recycling of waste rubbers is developing due to environmental concerns and continuous increasing raw materials price. The EPDM (ethylene-propylene-diene rubber) rubber is the rubber base of the non tire automotive rubber articles and their recycling is necessary for resources saving and the environment protection. A mechanical recycling technique, a twin screw extruder with the aid of a de-vulcanizing agent, TMTD (tetramethylthiuram disulfide) was used to de-vulcanize waste rubber powder from discarded EPDM automotive parts. The de-vulcanized rubbers, subsequently, re-vulcanized in a semi-efficient (SEV) curing system and correspondent curing and mechanical properties including hardness, tensile strength and elongation at break were measured and the results were compared and discussed. The results showed that the waste rubber de-vulcanized with used technique efficiently. The direct relationship was observed between increasing de-vulcanization percent and also the crosslink density reduction of the waste cured rubbers with improving the curing and mechanical properties of re-vulcanized compounds. The optimum de-vulcanization operating conditions were obtained by a design of experiment software at rotor speed of 180 rpm at a constant operative temperature, 220℃ . The main challenge for using the outcomes of this study in commercial scale was the difference between waste rubbers composition because they provided from various sources.*

Key Words Recycling, EPDM rubber, Twin screw extruder

*تاریخ دریافت مقاله ۹۶/۱۰/۲۶ و تاریخ پذیرش آن ۹۷/۲/۲ می‌باشد. DOI: 10.22067/fum-mech.v30i2.70231

(۱) نویسندهٔ مسئول: دانشیار، گروه شیمی، زیر گروه پلیمر، دانشکده علوم پایه، دانشگاه فردوسی مشهد، s-ostad@um.ac.ir
(۲) کارشناس ارشد، زیرگروه پلیمر، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه فردوسی مشهد
(۳) کارشناس ارشد، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد

مقدمه

امروزه، به‌دلیل آلودگی محیط زیست و نیز صرفه‌جویی در منابع و افزایش قیمت مواد اولیه، بازیافت پسماندهای لاستیکی به یکی از اولویت‌های مدیریت پسماند تبدیل شده است. در صنایع لاستیکی، مشکل عمده در حال حاضر، عدم بازیافت واقعی این مواد است. به‌سخن‌دیگر ناتوانی در استفادهٔ مجدد این مواد برای تولید محصولات نو لاستیکی چالش اصلی این صنعت بوده است. برای دستیابی به این هدف، بهبود خواص لاستیک بازیافت‌شده از طریق شکست انتخابی پیوندهای عرضی شیمیایی در شبکهٔ پلیمری به یک چالش اساسی در جهان تبدیل شده است [1]. به این نوع فرآیند بازیافت لاستیک واولکانش می‌گویند که عکس فرایند ولکانش است. در ولکانش گوگردی، پیوند شیمیائی میان اتم‌های کربن و گوگرد و همچنین گوگرد با گوگرد ایجاد می‌گردد. از این‌رو طبیعی است که انتظار شکست پیوندهای فوق در فرایند واولکانش وجود داشته باشد. در حقیقت در یک فرایند واولکانش ایده‌آل بایستی فقط پیوندهای فوق شکسته شوند. درعمل، علاوه‌بر پیوندهای مذکور، پیوندهای کربن–کربن در زنجیرهٔ اصلی پلیمر نیز دچار شکست و تخریب می‌گردند.

لاستیک ای.پی.دی. اِم (اتیلن–پروپیلن– دای ان مونومر) (EPDM) نخستین بار در سال ۱۹۶۲ در ایالات متحدهٔ امریکا به‌شکل محدود و تجاری معرفی گردید [2]. این لاستیک، کوپلیمری از مونومرهای اتیلن و پروپیلن به‌همراه یک مونومر دارای اتصال دوگانه می‌باشد. در حال حاضر، در میان لاستیک‌هایی که کاربرد عمومی دارند ای پی دی ام بیشترین رشد را دارد و این رشد به سبب خواص عالی آن، به‌ویژه مقاومت در برابر ازون و ظرفیت پذیرش بالای پرکننده در فرمولاسیون آمیزه‌های مربوطه است. در صنعت اتومبیل، تقریباً ۳٪ وزن اتومبیل از این لاستیک‌ها ساخته می‌شود مانند نوارهای درزگیر درها و پنجره‌ها، انواع شیلنگ‌ها، دسته موتورها و .... بنابراین ضرورت بازیافت و برگشت به چرخهٔ تولید پسماندهای لاستیکی حاصل از قطعات فرسوده فوق ضروری به‌نظر می‌رسد.

فرایند واولکانش می‌تواند شیمیایی، گرمایی، مکانیکی، تابشی، زیستی و یا ترکیبی از اینها باشد [3].

علت شکست شبکهٔ سه‌بعدی در فرایندهای مکانیکی، تنش‌های برشی پدیدآمده از آسیاب دوغلطکی [6-4] و یا یک اکسترودر تک و یا دوپیچه [11-7] می‌باشد. بازیافت لاستیک ای.پی.دی.اِم می‌تواند شامل شکست پل‌های میان زنجیره‌های پلیمری (واولکانش) باشد. واولکانش این نوع لاستیک دشواری‌های زیاد دارد، ازجمله حلالیت پایین اکثر عوامل شیمیایی واولکانش در بستر پلیمر و وجود درصد بالای پل‌های گوگردی نسبتاً پایدار با تعداد یک اتم گوگرد در هر پل [12]. موری و همکاران [13] از یک روش مکانیکی (اکسترودر)، برای واولکانش لاستیک ای.پی.دی.اِم استفاده نمودند. با تغییر شرایط واولکانش و در بهترین حالت، ۸۰٪ اتصالات عرضی شکسته شد. با تغییر سرعت پیچ اکسترودر و همچنین دمای راکتور، بازده واولکانش تغییر نمود. یون و همکاران [14,15] واولکانش لاستیک‌های مختلف از جمله لاستیک ای.پی.دی.اِم را در یک راکتور شامل یک اکسترودر تک‌پیچه و یک منبع اولتراسوند از راه مطالعهٔ اثر پارامترهای عملیاتی و شرایط مختلف اولتراسوند بر روی میزان واولکانش بررسی کردند. نتایج نشان داد که خواص مکانیکی و دینامیکی لاستیک‌های دوباره واولکانیده، به‌شرطی‌که عاری از پرکننده (کربن سیاه) باشند، برابر و حتی بهتر از لاستیک دست‌نخورده است. پرکننده، خواص مکانیکی و دینامیکیِ لاستیک‌های واولکانیده را کاست و کاربرد را محدود به تهیهٔ آمیخته‌ای از لاستیک‌های فوق با لاستیک دست‌نخورده کرد. ونگ و همکاران [16] بااستفاده‌از یک اکسترودر و ۰/۵ تا ۲۰ ٪ عامل

واولکانش موفق به واولکـانش لاسـتیک ای.پـی.دی. اِم شدند. اسارو و همکاران [17] از یک روش شـیمیایی– مکـانیکی باکمـک دی‌اکسـیدکربن فـوق‌بحرانـی بـرای واولکانش لاستیک ضایعاتی استفاده کردند. سـبزیکار و همکـاران [18] بااسـتفاده‌از عامـل واولکـانش روغـن دی‌سـولفید و عملیـات شـیمیایی–مکـانیکی لاسـتیک ضایعاتی را واولکانش و بهینـهٔ ۴۰ و ۶۰٪ بـرای عامـل واولکانش پیشنهاد کردند.

بیشتر پژوهشـگران پیشـین لاسـتیک را بـا کنتـرل پخت و بدون عوامل شیمیایی واولکانش کردند.

در ایــن پــروژه بازیافــت (واولکــانش) ضــایعات لاستیک ای.پی.دی.اِم به‌دست‌آمده از بقایای محصولات لاستیکی مورد استفاده در صـنعت خـودرو از راه یـک روش مکانیکی (اکسترودر دوپیچـه) و عامـل شـیمیایی همزمان با واولکانش مورد مطالعه قرار گرفته است.

علاوه‌براین، مادهٔ اولیه، مخلـوط کنتـرل‌نشـده‌ای از انواع لاستیک‌های ضایعاتی بوده است تا جنبهٔ کاربردی تحقیـق را بهبـود بخشـد. درنهایـت خـواص پخـت و مکانیکی محصولات تولید شده از لاسـتیک واولکانیـده اندازه‌گیری و نتایج مقایسه شده‌اند. همچنین بااستفاده‌از یک نرم‌افزار طراحی آزمایش معادله‌ای برای پـیش‌بینـی مقدار واولکـانش برحسـب پارامترهـای مختلـف ارائـه گردیده است.

بخش تجربی

مواد مصرفی. لاستیک ضـایعاتی، عامـل واولکـانش و مواد شیمیائی پخت

پـودر لاسـتیک ضـایعاتی، مخلـوطی از ضـایعات قطعات نو (پسماندهـای در حـین تولیـد) و کـارکرده خودرو، از شرکت پارت لاستیک تهیه شد و ترکیب آن از روش تجزیه‌گر گرماوزنی تعیـین شـد. قبـل از ایـن مرحلـه، روغـن موجـود در نمونـه بـه‌وسـیلهٔ دسـتگاه سوکسله استخراج گردید. برای ایـن منظـور ۱۰۰ گـرم نمونـه در ۳۰۰ میلـی‌لیتـر اسـتون در دمـای ۷۰ درجـه سانتیگراد برای ۱۲ ساعت قرار گرفت و سـپس در اون به مدت ۱۲ ساعت ماند تا خشک شـود. آنگـاه آزمـون تجزیه‌گر گرماوزنی در اتمسفری از گاز نیتروژن و هـوا در دماهـای بـه‌ترتیـب کمتـر و بیشـتر از ۵۵۰ درجـه سانتیگراد انجام گرفت. جدول (۱) مشخصات فیزیکـی و نتـایج آزمـون تجزیـه‌گـر گرمـاوزنی پـودر لاسـتیک ضایعاتی را نشـان مـی‌دهـد. روغـن‌هـای آروماتیـک و آلیفاتیک به‌ترتیب از شرکت نفت مهران تایر و شـرکت نفت سپاهان تهیه شد و مواد دیگر چنین‌اند:

2-mercaptobenzothiazole disulfide (Perkacit MBTS. Flexsys),
tetramethylthiuram disulfide (Perkacit TMTD; Flexsys),
zinc dibutyl dithiocarbamate (Perkacit ZDBC, Flexsys),
zinc oxide (Harcros Durham Chemicals, UK),
stearic acid (Anchor Chemicals Ltd., UK),
elemental sulfur (Solvay Barium Strontium, Hannover, Germany)

روش تهیـهٔ آمیــزه‌هــا (Compounds) و فراینــد واولکانش توسط اکسـترودر دوپیچـه (Twin screw extruder). در ابتدا پودر لاستیک ضـایعاتی بـه‌همـراه عامل واولکلانش و روغن در یـک مخلـوطکـن سـاده مجهز به هم‌زن مخلوط گردیدند (آمیـزه‌هـای ۱ تـا۷ – جدول ۲). آمیزه‌های فوق به‌مدت ۲۴ ساعت برای نفوذ کامل مواد اضافه‌شده به پودر لاستیک در انبار نگهداری و سپس در یک اکسترودر دوپیچهٔ صنعتی (شکل ۱) بـا دبــی خروجــی ۴۰ کیلــوگرم در ســاعت از شــرکت Coperion Keya Nanjing (CTE65-52D) Machinery۲۲۰ واولکانش شد.

جدول ۱ مشخصات فیزیکی و نتایج آزمون تجزیه‌گر گرماوزنی لاستیک ضایعاتی

خاصیت فیزیکی		مقدار
مواد حل‌شدنی (٪)		۰/۵
چگالی ($gr./cm^3$)		۱/٤۱
چگالی اتصالات عرضی (mol/m^3)		۱۸٦
نتایج آزمون تجزیه‌گر گرماوزنی	کربن سیاه (٪)	٤۳/٦
	لاستیک ای.پی.دی.ام (٪)	۳۸/۸۸
	روغن باقی‌مانده (٪)	۲/۰۷
	سایر (٪)	۱۵/٤۵

جدول ۲ فرمولاسیون و شرایط تهیهٔ آمیزه‌ها قبل از واولکانش

آمیزه	سرعت پیچ اکسترودر (rpm)	دمای اکسترودر°C	پودر لاستیک ضایعاتی	TMTD*	روغن الیفاتیک*	روغن اروماتیک*
۱	۱۸۰	۲۲۰	۱۰۰	٦	۱۰	۱۰
۲	۲۲۰	۲۲۰	۱۰۰	٦	۱۰	۱۰
۳	۱۵۰	۲۲۰	۱۰۰	٦	۱۰	۱۰
٤	۱٦۰	۲۲۰	۱۰۰	٦	۱۰	۱۰
۵	۱۷۰	۲۲۰	۱۰۰	٦	۱۰	۱۰
٦	۲۰۰	۲۲۰	۱۰۰	٦	۱۰	۱۰
۷	۱۹۰	۲۲۰	۱۰۰	٦	۱۰	۱۰

* مقادیر به phr



شکل ۱ اکسترودر دوپیچهٔ صنعتی

اندازه‌گیری و محاسبهٔ چگالی اتصالات عرضی و درصد واولکانش. حلال مورد استفاده برای اندازه‌گیری چگالی اتصالات عرضی و درصد واولکانش تولوئن بود [19]. برای این‌منظور، ۵ گرم نمونه در بطری نشانه‌دار حاوی ۳۰۰ میلی لیتر تولوئن در دمای محیط قرار داده شد. تغییر وزن نمونه در هر ۲٤ ساعت اندازه‌گیری شد تا وزن آن به وزن تعادل رسید. پس از اندازه‌گیری این وزن، نمونه از بطری خارج و در هوا به مدت ۹ ساعت نگهداشته شد؛ سپس در اُون در دمای ۸۵ درجهٔ سانتیگراد و به‌مدت ٢٤ ساعت خشکانده و وزن آن اندازه‌گیری و چگالی اتصالات عرضی با معادله فلوری- رنر (Flory-Rehner) [20] به‌شرح زیر اندازه‌گیری شد:

$$\rho_c = -\frac{1}{V_s}\frac{\ln(1-\upsilon_r^0)+\upsilon_r^0+x(\upsilon_r^0)^2}{(\upsilon_r^0)^{1/3}-\upsilon_r^0/2} \qquad (١)$$

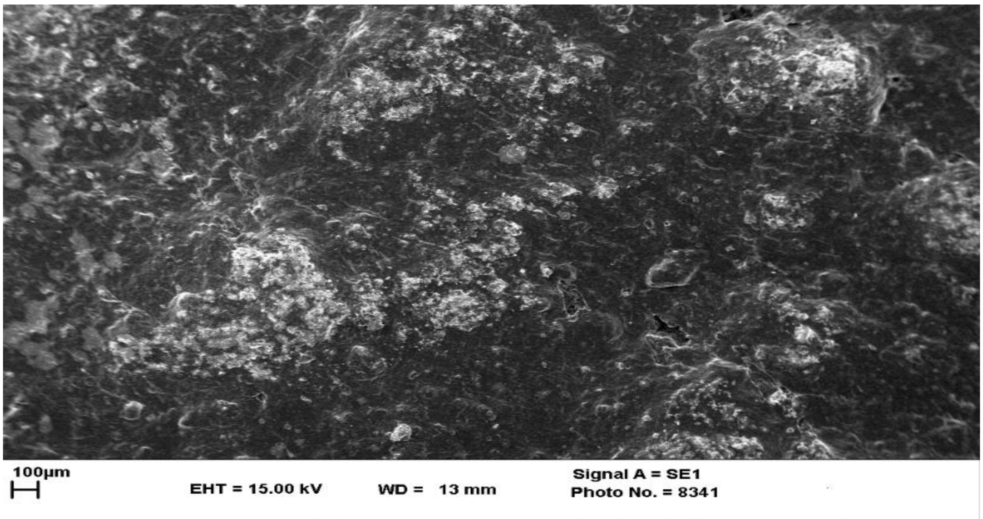
در این معادله ρ_c چگالی اتصالات عرضی (mol/m^3) است و V_s حجم مولی تولوئن $(۱/۰٦۹\times۱۰^{-٤} m^3/mol)$ در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد)، χ پارامتر برهمکُنش (معادلهٔ ۲) [21] و υ_r^o جزء حجمی لاستیک (پلیمر) در نمونهٔ متورم‌شده (معادلهٔ ۳).

$$x = 0.429 + 0.218\upsilon_r^o \qquad (۲)$$

$$\upsilon_r^o = \frac{1}{1+\frac{d_r}{d_s}\left(\frac{1-f_{sol}}{1-f_{sol}-f_{fil}}\right)\left(\frac{w_s}{w_0}-1\right)} \qquad (۳)$$

در این معادله d_r و d_s به‌ترتیب چگالی لاستیک و حلال، f_{sol} کسر وزنی مواد محلول در نمونهٔ اولیه (بخش محلول یا sol fraction)، f_{fil} کسر وزنی اولیه پرکننده در نمونه، w_s وزن ژل متورم‌شده و w_0 وزن نمونهٔ خشک‌شده است. درصد واولکانش از معادلهٔ (٤) به‌دست آمد.

$$\text{درصد واولکانش} = \frac{\text{چگالی اتصالات عرضی پودرلاستیک ضایعاتی} - \text{چگالی اتصالات عرضی لاستیک واولکانش شده}}{\text{چگالی اتصالات عرضی پودر لاستیک ضایعاتی}} \times ۱۰۰ \qquad (٤)$$



شکل ۲ تصویر میکروسکوپ الکترونی پویشی برای آمیزهٔ واولکانیدهٔ شماره ۱

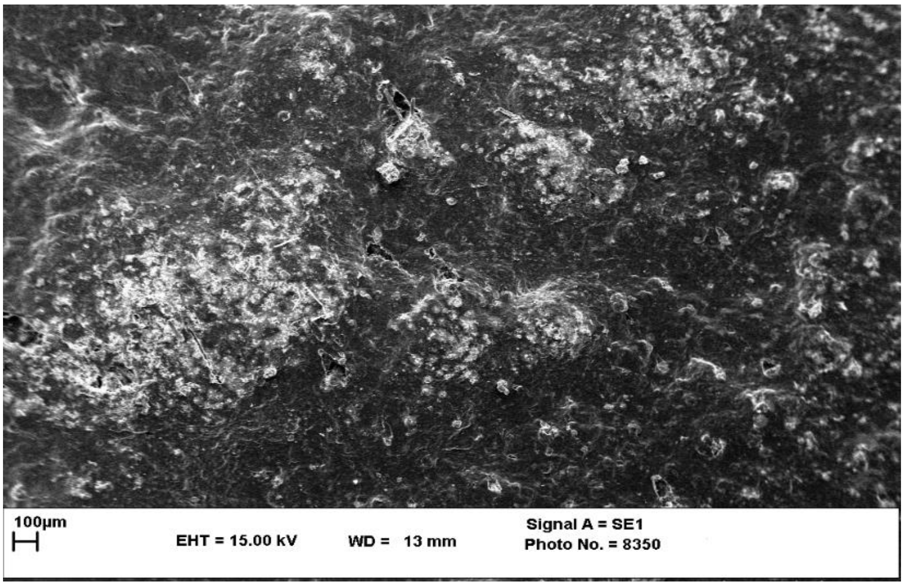
چگالی اتصالات عرضی در لاستیک ضایعاتی اولیه $186\ mol/m^3$ (جدول ۱) اندازه‌گیری شد. جدول (۳) چگالی اتصالات عرضی و درصد واولکانش آمیزه‌ها را نشان می‌دهد.

جدول ۳ چگالی اتصالات عرضی و در صد واولکانش برای آمیزه‌های واولکانیده

آمیزه	چگالی اتصالات عرضی (mol/m^3)	واولکانش (٪)
۱	٦٧/٩	٦٣/٥
۲	٧٣/٧	٦٠/٤
۳	٨٢/٥	٥٦/٤
٤	٨٠/٦	٥٨/٥
٥	٧٣/٠	٦٠/٠
٦	٦٨/٣	٦٢/٠
٧	٦٨/٠	٦٢/٤

ارزیابی میکروسکوپی نمونه‌های واولکانیده. توزیع پرکننده و سایر عوامل در نمونه‌های واولکانیده از راه تصاویر گرفته‌شده از میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) مدل LEO 1530 VP بررسی شد (شکل‌های ۲ و۳). برای این‌منظور قطعات کوچک لاستیک به‌مدت ۳ دقیقه در نیتروژن مایع قرار داده شد و سپس هر یک به دو نیم تقسیم شد تا سطحی پاکیزه برای تصویربرداری پیدا کنند.

آماده‌سازی آمیزه‌های واولکانیده برای ولکانش مجدد و پخت آمیزه‌ها. فرمولاسیون آمیزه‌های واولکانیده جهت ولکانش مجدد توسط گروه کارخانجات پارت لاستیک توصیه گردید. این فرمولاسیون برای تولید نوارهای لاستیکی دور پنجرهٔ خودرو متداول می‌باشد (جدول ٤). مواد پخت بر روی آسیاب دوغلتکی (شکل ٤) به مدت ٥ دقیقه به لاستیک واولکانیده اضافه شد. سپس مقدار هریک از مواد پخت باتوجه‌به درصد واولکانش هر یک از آمیزه‌ها محاسبه و به آمیزه افزوده شد.



شکل ۳ تصویر میکروسکوپ الکترونی پویشی برای آمیزهٔ واولکانیدهٔ شماره۲

جدول ٤ فرمولاسیون پیشنهادی برای ولکانش مجدد آمیزه‌ها

ماده	لاستیک واولکانیده	TMTD	ZDBC	MBTS	استئاریک اسید	ZnO	گوگرد
phr	۱۰۰	۰/۷	۱/۸	۰/۵	۱	۵	۲/۵



شکل ٤ آسیاب دوغلتکی

نمونه‌هایی از آمیزه‌های فوق، شامل زمان برشتگی، زمان پخت، اختلاف گشتاور و نمایهٔ سرعت پخت، برای اندازه‌گیری خواص پخت در یک دستگاه رئومتر از نوع لوح نوسانگر در دمای ۱۸۰ درجه سانتیگراد و فرکانس ۱/۷ مگاهرتز و درجهٔ جابه‌جایی ۳ درجه قرار داده شد (شکل ۵) که نتایج آن برای دو آمیزهٔ ۱ و۲ در جدول (۵) آورده شد و نمایهٔ سرعت پخت از معادلهٔ (۵) محاسبه گردید.

نمایهٔ سرعت پخت = ۱۰۰/(زمان پخت- زمان برشتگی) (۵)



شکل ۵ دستگاه اندازه‌گیری خواص پخت

جدول ۵ خواص پخت آمیزه‌های واولکانیده

آمیزه	زمان برشتگی (t_{s1}) m:s	زمان پخت (t_{90}) m:s	اختلاف گشتاور (dN.M)	نمایه سرعت پخت (1/s)
۱	۰:۱۱	۰:۲۵	۸/۵	۷/۱٤
۲	۰:۱۲	۰:۲۷	۷/۹	٦/۷۰

پخـت آمیـزه‌هـا بااسـتفاده‌از زمـان‌هـای پخـت به‌دست‌آمده برای هر آمیزه و در یک قالـب فشـاری در فشار ۱٦۰ اتمسفر و دمای ۱۸۰ درجه سانتیگراد انجـام گرفت.



شکل ٦ دستگاه اندازه‌گیری خواص مکانیکی (کششی) لاستیک‌های پخت شده

اندازه‌گیری خـواص مکـانیکی آمیـزه‌هـا. خـواص مکانیکی آمیزه‌ها، استحکام کششی و کشامد در پارگی، در یک دستگاه کشش (شـکل ٦) و در دمـای محـیط و سـرعت حرکـت ۵۰۰ میلیمتـر در دقیقـه بـر مبنـای استاندارد مربوطه [22] بر روی نمونه‌های پخـت شـده در فشار ۱٦۰ اتمسـفر و دمـای ۱۸۰ درجـه سـانتیگراد اندازه‌گیری شد. سختی نمونه‌ها با دستگاه سـختی‌سـنج از شـرکـت Instrument & Mfg. New York تعیـین شد. اندازه‌گیری‌ها برمبنای استاندارد مربوطه [23] روی نمونـــه‌هـــای اســـتوانه‌ای بـــه ارتفـــاع ۱۲/۵ و قطـــر ۲۹ میلیمتر انجام گرفت. آزمایش‌ها روی ۵ نمونه انجام و مقـدار میانـه محاسـبه و از ذکـر انحـراف معیـار در جدول‌ها خودداری شد. جدول (٦) خـواص مـذکور را برای دو آمیزهٔ ۱ و ۲ نشان می‌دهد.

جدول ٦ خواص مکانیکی آمیزه‌های دوباره ولکانیده

شمارهٔ آمیزه	سختی (Shore A)	استحکام کششی (MPa)	کشامد در پارگی (%)
۱	٥٦/٤	۱/٤	۲۰
۲	۵۸/۲	۲/۵	۳۲

نتایج و بحث

ترکیب لاستیک ضایعاتی. نتایج آزمـون اسـتخراج بـا حلال نمونه‌های پودر لاسـتیک نشـان داد کـه بـه‌طـور میانگین ۱۷/٤۲٪ نمونه‌ها روغن است. جدول (۱) نتایج آزمون تجزیه‌گر وزنی لاستیک ضایعاتی مـورد اسـتفاده را نشان می‌دهد. مشاهده شد کـه تخریـب لاسـتیک در دمای ۲۸۷/٦ درجه سانتیگراد شروع و در دمای ٥٤۷/۸ درجه سانتیگراد پایان می‌یابد. همچنین در دماهای بـین ۲٦/۲ تـا ۲۸۷/٦ درجـه سـانتیگراد بـه‌دلیـل تخریـب و خروج روغن باقی‌مانده که فرارتـرین جـزء موجـود در نمونه‌های لاستیک است، کاهش جرم دیـده شـد. ایـن درصد ازدسـت‌دادن روغـن مانـده در لاسـتیک، نشـان می‌دهد که روش استخراج با سوکسله قـادر بـه حـذف کامل روغن و اجزای فرارتر نبـوده اسـت. در محـدودهٔ دمایی ۵۵۰ تا ٦۱۳ درجه سانتیگراد کاهش جرم به‌دلیـل احتراق کربن سیاه مشاهده شد. توجه شود کـه در ایـن فاصلهٔ دمایی، نمونه زیر فشار هـوا قـرار گرفتـه اسـت. آنچه از نمونه باقی ماند مواد معدنی و فلـزات موجـود در آن بود که قابلیت تخریب و یا سـوختن را نداشـت. باتوجه‌به نتایج فوق، ۳۸/۸۸ درصد از نمونهٔ آزمون‌شده لاستیک می‌باشد.

واولکانش لاستیک ضایعاتی. تنها درصد پایینی از ضایعاتی که به‌عنوان ماده اولیه استفاده شد لاستیک قابل واولکانش بود. این واقعیت انجام واولکانش را سخت می‌کند زیرا واولکانش نیازمند شرایط و عامل واولکانش مؤثری می‌باشد.

اندازهٔ ذرات لاستیک ضایعاتی فاکتور مهمی در واکنش‌های واولکانش و کنترل فرایند می‌باشد. برای ذرات با قطر بزرگتر از ۱ سانتیمتر عملاً واولکانش از کنترل خارج می‌شود. ذرات با قطر حدود ۱ میلیمتر بهترین بازده واولکانش را از خود نشان دادند. علاوه‌بر این وجود ناخالصی‌هایی چون ذرات فلز مشکلاتی در این نوع واولکانش ایجاد می‌کند. وجود مجموعاً ۲۰ phr (Part per hundred) روغن در آمیزه‌ها (جدول ۲) باعث کاهش گرانروی آمیزه‌ها شد و فرایندپذیری آنها را تسهیل و زمان اقامت آمیزهٔ لاستیکی (واولکانش) را کاهش داد. روغن علاوه‌بر کاهش گرانروی نمونه و کمک به انتقال و دسترسی زنجیره‌های پلیمری به عوامل شیمیایی واولکانش، فرایند اکسیداسیون لاستیک را شتاب می‌دهد و نیز به‌عنوان یک ماده جلوگیری‌کننده از تولید ژل و قبول‌کنندهٔ رادیکال به‌شمار می‌آید. در هنگام واولکانش عامل واولکانش (TMTD) در روغن حل شده و در اثر گرما و تنش مکانیکی اعمال شده از طرف پیچ اکسترودر به رادیکال‌های فعال تبدیل می‌گردد. در مرحلهٔ بعد رادیکال‌های فوق به رادیکال‌های پلیمری به‌وجودآمده در محل پل گوگردی زنجیرهٔ پلیمری متصل شده و از ایجاد مجدد پل گوگردی جلوگیری می‌نمایند.

طراحی آزمایش و بهینه‌سازی نتایج. برای تعیین مدلی برای آزمایش و نیز بهینه‌سازی دور پیچ اکسترودر از نرم‌افزار طراحی آزمایش استفاده شد که در آن درصد واولکانش محصول خروجی به‌عنوان متغیر پاسخ انتخاب شد. برای این‌منظور از مدل سطح پاسخ (RSM) و زیرشاخهٔ تک‌پارامتر بهره گرفته شد. نتایج حاصل از این طراحی و بهینه‌سازی به روش یک‌فاکتوره و دور اصلی پیچ اکسترودر به‌عنوان فاکتور انتخاب و سطوح پایین و بالای فاکتور به‌ترتیب ۱۵۰ و ۲۲۰ دور در دقیقه درنظر گرفته شد. تحلیل متغیر پاسخ توسط RSM نشان می‌دهد که مدل درجه دوم از نظر آماری برای پاسخ مناسب است. جدول واریانس (ANOVA) در این روش (جدول ۷)، میزان کارایی و اعتبار مدل را بااستفاده‌از تعیین اهمیت مدل رگرسیون، ضرایب مدل و تست عدم تناسب تعیین می‌نماید. بر طبق این جدول، مدل انتخاب شده دارای P-value کمتر از ۰/۰۱ است. مقدار پایین P-value نشان‌دهندهٔ اهمیت ترم مورد نظر است. باتوجه‌به جدول فوق می‌توان دریافت که مدل ارائه‌شده در توافقی مناسب با داده‌هاست و همان‌گونه که انتظار می‌رفت، فاکتور دور پیچ اصلی اکسترودر (N) عاملی مؤثر در رسیدن به پاسخ مناسب می‌باشد. جدول (۸) مقادیر پارامترهای مدل درجه دوم روش سطح پاسخ را نشان می‌دهد که در آن مقدار $R^2 =$ ۰/۹۱۰٤ نشان‌دهندهٔ تغییرپذیری و انعطاف مناسب داده‌ها با مدل است. مقدار $Adj\ R^2 =$ ۰/۸٦٥٦ که با اعمال ترم‌های بااهمیت محاسبه می‌شود، دارای اعتبار بیشتری نسبت به R^2 است.

جدول ۷ تحلیل جدول واریانس (ANOVA) برای مدل سطح پاسخ درجه دوم)

Source	Sum of Squares	df	F Value	p-value (Prob>F)
Model	۳۲/۷	۲	۱٦/۳٥	۰/۰۰۸
A-N	۱۱/۸۸	۱	۱٤/۷۷	۰/۰۱۸٤
Residual	۳/۲۲	٤	–	–
Cor Total	۳٥/۹۲	٦	–	–

جدول ۸ مقادیر پارامترهای مدل درجه دوم روش سطح پاسخ

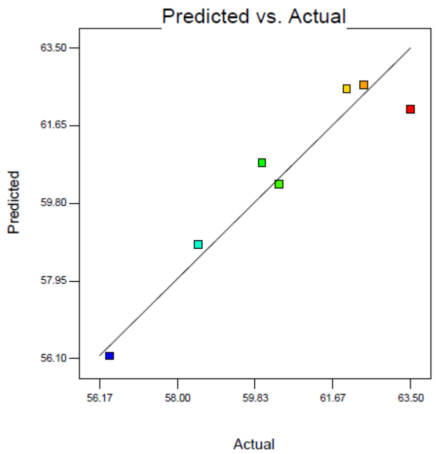
Std. Dev.	۰/۹۰	R-Squared	۰/۹۱۰٤
Mean	٦۰/٤٦	Adj R-Square	۰/۸٦٥٦
C.V%	۱/٤۸	Pred RSquared	۰/۷٥٥۱
PRESS	۸/۸۰	Adeq Precisio	۱۰/۹۹٥

$Perd\ R^{۲}$ توانایی پیش‌بینی مدل برای داده‌های دیگر در سطوح مورد نظر را گزارش می‌کند. به‌طور کلی، هرچه مقدار $R^{۲}$ و $Perd\ R^{۲}$ به یکدیگر نزدیک‌تر باشد، مدل پیشنهادی مناسب‌تر عمل می‌کند. در جدول مذکور مشاهده می‌شود که میزان $Perd\ R^{۲}$ در توافقی منطقی با $Adj\ \ R^{۲}$ قرار دارد و مقادیر مناسب به‌دست‌آمده بیان‌کنندهٔ تناسب برازش داده‌ها با مدل پیشنهادی می‌باشد.

مقدار کم ٪C.V نشان‌دهندهٔ پایین بودن نوسانات است و Adeq Precision نسبت سیگنال به نویز را نشان می‌دهد که معمولاً مقادیر بالاتر از ٤ برای آن مناسب گزارش می‌شود که در اینجا ۱۰/۹۹۵ است که نشان می‌دهد سیگنال مناسب و کافی است. PRESS نشان‌دهندهٔ میزان توانایی مدل ارائه‌شده در پیش‌بینی پاسخ برای داده‌های جدید که در محدودهٔ آزمایش قرار دارند، می‌باشد. هرچه این مقدار کمتر باشد، مدل پیشنهادشده برای داده‌های جدید مناسب‌تر است که در این طراحی آزمایش پارامتر مذکور ۸/۸۰ محاسبه شده است. شکل (۷) مطابقت نسبی مدل پیشنهادی و مقادیر واقعی پاسخ را نشان می‌دهد. در حالت ایده‌آل بایستی مقادیر پاسخ پیش‌بینی‌شده توسط مدل و نتایج تجربی یکسان باشند. با توجه به نتایج فوق معادلهٔ (٦) پیشنهاد می‌شود:

$$\text{واولکانش} = -۶۵/۸۶۵۷۰ + ۱/۳۲۸۴۴ \times N - ۳/۴۳۲۵۱ \times ۱۰^{-۳} \times N^{۲} \qquad (٦)$$

در این معادله از جملهٔ سوم که ضریبش $۱۰^{-۳}$ است می‌توان چشم پوشید.



شکل ۷ نمودار مقادیر واولکانش پیش‌بینی‌شده برحسب مقادیر واقعی

در بخش بهینه‌سازی باید هدف هر فاکتور یا پاسخ مشخص شود. در اینجا هدف رسیدن به بالاترین میزان محصول واولکانش در دور پیچ کمتر است. در بخش بهینه‌سازی و زیرشاخهٔ گزارش بهینه‌سازی، نتایج به‌گونه‌ای مرتب شده‌اند که دیدگاه مناسب‌تر و شفاف‌تری از پاسخ مناسب در اختیار کاربر قرار دهند. این بخش شامل محدودیت‌های فضای طراحی، فاکتورها و پاسخ به‌همراه بیان هدف برای هر یک و درنهایت فهرستی از پاسخ‌های مطلوب می‌باشد. باتوجه‌به مدل برازش‌شده، پاسخ نهایی بهینه توسط نرم‌افزار N=۱۸۰ rpm تعیین شد.

علاوه‌براین مشاهدات تجربی نشان داد که نحوهٔ خوراک‌دهی به پیچ اصلی در اکسترودر نقش کلیدی در ایجاد یک محصول همگِن و پیوسته دارد. آزمون‌های مختلف در دماهای گوناگون و سرعت پیچ اصلی و پیچ خوراک نشان داد که دمای ۲۲۰ درجه سانتیگراد و دو سرعت پیچ اصلی ۱۸۰ و۲۲۰ دور در دقیقه و دو سرعت مارپیچ خوراک ٦ و ۸ دور در دقیقه همگِن‌ترین و پیوسته‌ترین محصول (لاستیک واولکانیده) را تولید می‌کند. بنابراین تنها دو آمیزهٔ ۱ (بهینه) و ۲ برای پخت مجدد و اندازه‌گیری خواص مکانیکی انتخاب شد.

همان‌طور که از جدول (۲) مشاهده می‌گردد،

وجود ٦ phr از TMTD به‌عنوان عامل واولکانش باعث رسیدن به‌ترتیب ٦٣/٥ و ٦٠/٤٪ واولکانش برای آمیزه‌های ۱ و ۲ شد که چگالی اتصالات عرضی را از ۱۸٦ mol/m^3 به ٦٧/٩ و ۷۳/۷ mol/m^3 کاهش داد. کاهش دور پیچ اصلی از ۲۲۰ به ۱۸۰ دور در دقیقه بدون تغییر در دمای واولکانش باعث افزایش ۳ درصدی واولکانش گردید. دلیل این افزایش، اقامت طولانی‌تر آمیزه در اکسترودر در دور پایین‌تر پیچ است.

شکل‌های (۲و ۳) تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی برای دو آمیزهٔ واولکانیده (۱و ۲) را نشان می‌دهند که در آن توزیع پرکنندهٔ کربن سیاه (دوده) در هر دو نمونه با ابعاد بزرگتر از ۱۰۰ مایکرومتر و به‌طور نامنظم وجود دارد. ریخت‌شناسی لاستیک نقش مهمی در خواص مکانیکی لاستیک پخت‌شده ایفا می‌نماید [24,25] و توزیع پرکننده در ماتریس لاستیک به افزایش استحکام لاستیک پخت‌شده کمک مؤثری می‌نماید. این شکل‌ها توزیع نامطلوب پرکننده را نشان می‌دهند. علاوه‌براین ۱۵/۵٪ از لاستیک ضایعاتی استفاده شده (جدول ۱) از مواد معدنی و فلزات نسوز تشکیل یافته است که همچون نقاط سفیدرنگ در کنار ذرات پرکننده دیده می‌شوند. پیش‌بینی می‌شود که دو پارامتر مذکور، اثر مخرب روی خواص مکانیکی آمیزه‌ها بگذارند.

ویژگی‌های پخت و خواص مکانیکی آمیزه‌های ولکانش مجددشده. جدول (٤) یک نمونه از فرمولاسیون پخت آمیزهٔ لاستیکی جهت تولید درزگیر پنجرهٔ خودرو که توسط شرکت پارت لاستیک مورد استفاده قرار می‌گیرد ارائه می‌نماید. دو آمیزهٔ واولکانیده براساس مقادیر لاستیک موجود در هریک از آن‌ها و هم‌چنین درصد واولکانش مربوطه برای ولکانش مجدد آماده شد.

جدول (٥) خواص پخت آمیزه‌های فوق را قبل از ولکانش مجدد نشان می‌دهد که زمان برشتگی آمیزه‌ها بین ۱۱ تا ۱۲ ثانیه و زمان پخت آنها در محدودهٔ ۲۵ و ۲۷ ثانیه به‌ترتیب برای آمیزه‌های ۱ و ۲ است که از دیدگاه صنعتی قابل قبول می‌باشد. اختلاف گشتاور معیاری برای اندازه‌گیری مقدار ولکانش آمیزه‌ها و در محدودهٔ ۸/٥ تا ۷/۹ M·dN است که برای قطعات لاستیکی بر پایهٔ لاستیک ای.پی.دی.اِم قابل قبول است. نمایهٔ سرعت پخت که شیب منحنی پخت و درنتیجه سرعت پخت را بیان می‌کند در محدودهٔ ۷/۱٤ (آمیزهٔ ۱) و ٦/۷۰ 1/s (آمیزهٔ ۲) قرار دارد که حاکی از پخت سریع‌تر آمیزهٔ ۱ نسبت به آمیزهٔ ۲ می‌باشد.

جدول (٦) مقادیر سختی، استحکام کششی و کشامد در پارگی آمیزه‌های ولکانش مجددشده را نشان می‌دهد که به‌ترتیب آمیزه‌های ۱ و ۲ مقدار سختی ٥٦/٤ و ٥۸/۲ است که از نظر کاربرد صنعتی مطلوب می‌باشد. استحکام کششی آمیزه‌ها در محدودهٔ مطلوبی نیستند و به‌نظر می‌رسد که برای دستیابی به مقادیر مطلوب باید آمیزه‌های واولکانیده را با آمیزه‌های دست‌نخورده آمیخت. استحکام کششی دو آمیزهٔ فوق ۱/٤ و ۲/٥ MPa است. و چنین می‌نماید که کشامد در پارگی ۲۰ و ۳۲٪ مقادیر مطلوبی برای آمیزه‌های لاستیکی نیستند.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش صنعتی واولکانش لاستیک ای.پی.دی.اِم پسماندهایی بر پایهٔ قطعات لاستیکی خودرو با یک روش مکانیکی (اکسترودر دوپیچه) و با کمک عامل واولکانش شیمیایی (TMTD) انجام گرفت. نتایج نشان داد که بین افزایش درصد واولکانش و کاهش چگالی اتصالات عرضی با بهبود ویژگی‌های پخت و خواص مکانیکی آمیزه‌های ولکانش مجددشده رابطهٔ مستقیمی وجود دارد. شرایط بهینه برای واولکانش در اکسترودر دوپیچه با استفاده از نرم‌افزار طراحی آزمایش، سرعت پیچ اصلی ۱۸۰ دور در دقیقه

در دمای ۲۲۰ درجه سانتیگراد تعیین شد. متغیر بودن ترکیب مواد اولیه، به‌دلیل جمع‌آوری ضایعات از منابع مختلف، از بزرگ‌ترین دشواری‌های واولکانش ضایعات است. این مشکل جنبهٔ عملی و کاربردی این تحقیق را به چالش می‌کشد.

قدردانی

مؤلفین از خدمات شرکت بسپار سازه توس، زیرمجموعه گروه کارخانجات پارت لاستیک برای همکاری صمیمانه در انجام آزمون‌های مختلف، کمال تشکر را می‌نمایند.

واژه‌نامه

اختلاف گشتاور	Delta torque
اروماتیک	Aromatic
استحکام کششی	Tensile strength
اکسترودر دوپیچه	Twin screw extruder
الیفاتیک	Aliphatic
اون	Oven
آسیاب دوغلتکی	Two roll mill
آمیزه‌ها	Compounds
بازده	efficiency
بازیافت	Recycling
بازیافت پسماندهای لاستیکی	Rubber waste recycling
پودر لاستیک ضایعاتی اتیلن-پروپیلن- دی ان مونومر	EPDM waste rubber powder
پیوسته	Continuous
پیوند عرضی شبکه‌ای	Network crosslinks
پیوند عرضی شیمیایی	Chemical crosslinks
چگالی اتصالات عرضی	Crosslink density
دست‌نخورده	Virgin
دور در دقیقه	Round per minute
روغن دی‌سولفید	Disulfide oil (DSO)
ریومتر نوسانی دیسکی	Disc ossilating rheometer
زمان آغاز پخت	Scorch time
زمان پخت	Curing time
سختی	Hardness (Shore A)
شبکهٔ پلیمری	Polymeric network
طراحی آزمایش	Design of experiment
عامل واولکانش	De-vulcanizing agent
کشامد در پارگی	Elongation at break
متورم شده	Swollen
مخلوط‌کن	Mixer
میانه	Median
میکروسکوپ الکترونی پویشی	Scanning Electon Microscope (SEM)
نمایهٔ سرعت پخت	Curing rate index
واولکانش	De-vulcanization
واولکانیده	De-vulcanized
ولکانش	Vulcanization
ولکانیدن	Vulcanize
ولکانیده	Vulcanized
همگِن	Homogeneous

مراجع

1. Shulman, V.L., "*Introduction to Tire Recycling*", Europian Tire Recycling Association (ETRA) Ed., Paris, France, (2008).

2. Sutanto, P., Laksmana, F.L., Picchioni, F. and Janssen, L.P., “Modeling on the kinetics of an EPDM devulcanization in an internal batch mixer using an amine as the devulcanizing agent”, *Chemical Engineering Science* ,Vol.61(19),pp. 6442-6453,(2006).
3. Luo, M., Liao, X, Liao, S. and Zhao, Y., “Review on the broken three-dimensional network modification methods of waste rubber powder”, *Advanced Mat Res*, Vol. 181, pp.554-556, (2012).
4. De, D. and Singharoy, G. M., “Reclaiming of ground rubber tire by a novel reclaiming agent virgin natural rubber/reclaimed GRT vulcanizates”, *Polymer Eng. Sci.*, Vol. 47, pp. 1091-1100, (2007).
5. De, D., Das, A., De, D., Dey, B., Debnath, S.C. and Roy, B.C.,”Reclaiming of ground rubber tire (GRT) by a novel reclaiming agent”, *European Polym. J.*, Vol. 42, pp. 917-927, (2006).
6. De, D., “Processing and material characteristics of a reclaimed ground rubber tire reinforced styrene butadiene rubber”, *Materials Sci. Appl.*, Vol. 2, pp.486-496, (2011).
7. Jalilvand, A. R., Ghasemi, I., Karrabi, M. and Azizi, H., “A study of EPDM devulcanization in a co-rotating twin-screw extruder”, *Iranian Polym. J.*, Vol. 16, pp. 327-335, (2007).
8. Si, H., Chen, T. and Zhang, Y., “Effects of high shear stress on the devulcanization of ground tire rubber in a twin-screw extruder”, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 128, pp. 2307-2318., (2013).
9. Yazdani, H., Ghasem,i I., Karrabi, M,, Azizi, H.and Bakhshandeh, G.R., “Continuous devulcanization of waste tires by using a Co-rotating twin screw extruder: Effects of screw configuration, temperature profile, and devulcanization agent concentration”, J. *Vinyl and Additive Technol.*, Vol. 19, pp. 65-72,(2013).
10. Si, H., Chen, T. and Zhang, Y., “Effects of high shear stress on the devulcanization of ground tire rubber in a twin-screw extruder”, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 128, pp. 2307-2318., (2013).
11. Sutanto, P., Picchioni, F., Janssen, LPBM, Dijkhuis, KAJ, Dierkes, WK. and Noordermeer, JWM, “EPDM rubber reclaim from devulcanized EPDM”, *J. Appl. Poly. Sci.*, Vol. 102, pp. 5948-57.,(2006).
12. Verbruggen, M. A. L., Van der Does, L., Noordermeer, J. W. M., van Duin, M. and Manuel, H. J. ,”Mechanisms Involved in the Recycling of NR and EPDM”, *Rubber Chem . Technol.*, Vol. 72, pp. 731-740, (1999).
13. Mouri, M., Okamoto, H., Matsushita, M., Honda, H., Nakashima, K.and Takeushi, K., “De-vulcanisation conditions and mechanical properties of re-vulcanised rubber for EPDM Continuous reclamation of rubber by shear flow reaction control”, *International Polym. Sci. Technol.*, Vol. 27, pp. 23-28, (2000).
14. Yun, J., Yashin, V.V. and Isayev, A.I., “Ultrasonic devulcanization of carbon black–filled ethylene propylene diene monomer rubber”, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 91, pp. 1646-1656, (2004).
15. Yun, J. and Isayev, A.I., “Recycling of roofing membrane rubber by ultrasonic devulcanization”, *Polymer Eng. Sci.*, Vol. 43, pp.809-821, (2003).
16. Wang, H. and Hubbard, M.J., "Process for devulcanizing rubber." U.S. Patent 9, 556,319, issued January 31, (2017).
17. Asaro, L., Gratton, M., Seghar, S. and Ait Hocine, N., "Devulcanization of Waste Rubber Using Thermomechanical Method Combined with Supercritical CO_2", World Academy of Science, Engineering and Technology, *International Journal of Environmental and Ecological Engineering*, Vol. 5 (3), pp. 148, (2018).
18. Sabzekar, M., Pourafshari Chenar, M., Zohuri, G.H. and Mortazavi, S.M.M, "INVESTIGATION OF MECHANICAL, THERMAL, AND MORPHOLOGICAL PROPERTIES OF EPDM COMPOUNDS CONTAINING RECLAIMED RUBBER", *Rubber Chem. Technol*., Vol. 90 (4), pp. 765-776, (2017).
19. Ostad-Movahed, S., Ansar Yasin, K., Ansarifar, A., Song, M. and Hameed, S.,” Comparing Effects of Silanized Silica Nanofiller on the Crosslinking and Mechanical Properties of Natural Rubber and

Synthetic Polyisoprene", *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 109, pp.869–881, (2008).

20. Wolff, S., Wang, M.J. and Tan, E.H.,"Filler-Elastomer Interactions. Part VII. Study on Bound Rubber", *Rubber Chem. Technol.*, Vol. 66, pp. 163-177, (1993).
21. Baldwin, F. P. and Strate, G. V., "Polyolefin Elastomers Based on Ethylene and Propylene", *Rubber Chem. Technol*., Vol. 45, pp. 709-781, (1972).
22. British standards institution, "Method for determination of tensile stress strain properties", BS 903, A2, UK, (1995).
23. British standards institution, "Physical testing of rubber: Method for determination of hardness", BS 903, A26, London, UK, (1995).
24. Kader, M. A., Bhowmick, A. K., Inoue, T.and Chiba, T., "Morphology, mechanical and thermal behavior of acrylate rubber/fluorocarbon elastomer/polyacrylate blends", *J. Mater. Sci.*, Vol. 37, pp. 1503-1513, (2002).
25. Lee, J. K. and Han, C.D., "Evolution of polymer blend morphology during compounding in a twin-screw extruder", *Polymer*, Vol. 41, pp. 1799-1815,(2000).